

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Deutsches Patent- und Markenamt

DEPA1

Bibliographische Daten

Dokument DE0019713194A1 (S)

Kriterium	Feld	Inhalt
Titel	TI	Verfahren und Anordnung zum Erkennen komplexer Gas-, Geruchs-, Aromamuster einer jeweiligen Substanz auf der Basis der Massenspektroskopie
Anmelder	PA	HKR Sensorsysteme GmbH, 81371 München, DE
Erfinder	IN	Horner, Gerhard, 82515 Wolfratshausen, DE ; Nitz, Siegfried, 84174 DE ; Dittmann, Brigitte, 80638 München, DE ; Parlar, Harun, 85406 ; DE
Anmeldedatum	AD	27.03.1997
Anmeldenummer	AN	19713194
Anmeldeland	AC	DE
Veröffentlichungsdatum	PUB	01.10.1998
Prioritätsdaten	PRC	
	PRN	
	PRD	
IPC-Hauptklasse	ICM	G01N 30/72
IPC-Nebenklasse	ICS	B01D 15/08 ; G01N 30/12
IPC-Doppelstrichklasse	ICA	
IPC-Indexklasse	ICI	
Abstract	AB	Durch Konditionierung mittels einer Referenzprobe und Bildung eines Musters einer reduzierten Anzahl von Fragmentationen, diese ausgewähl- gaschromatographisch getrennten Einzel-Massenspektren derselben Bildung eines Musters einer Referenzstichprobe aus entsprechend reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogrammen mehrerer Referen- ermöglichte zeitsparende vergleichende massenspektrographische Bewertung von der Referenz zugeordneten Serienproben, z. B. einer Ware

[Zurück zur Trefferliste](#) | [Drucken](#) | [PDF-Anzeige](#) | [Schließen](#)

© DPMA 2001



⑪ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 13 194 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸
G 01 N 30/72
G 01 N 30/12
B 01 D 15/08

① Aktenzeichen: 197 13 194.8
② Anmeldetag: 27. 3. 97
④ Offenlegungstag: 1. 10. 98

DE 197 13 194 A 1

⑦ Anmelder:
HKR Sensortechnik GmbH, 81371 München, DE

⑦ Erfinder:
Horner, Gerhard, 82515 Wolfratshausen, DE; Nitz,
Siegfried, 84174 Eching, DE; Dittmann, Brigitte,
80638 München, DE; Parlar, Harun, 85406 Zolling,
DE

⑥ Entgegenhaltungen:
US 56 02 755
US 51 19 315
WO 97 00 926 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Verfahren und Anordnung zum Erkennen komplexer Gas-, Geruchs-, Aromamuster einer jeweiligen Substanz auf der Basis der Massenspektroskopie

⑤ Durch Konditionierung mittels einer Referenzprobe und Bildung eines Musters einer reduzierten Anzahl von Fragmentationen, diese ausgewählt aus gaschromatographisch getrennten Einzel-Massenspektren derselben und Bildung eines Musters einer Referenzstichprobe aus entsprechend reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogrammen mehrerer Referenzproben ermöglichte zeitsparende vergleichende massenspektrographische Bewertung von der Referenz zugeordneten Serienproben, z. B. einer Ware.

Zeile 1
Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung (wenigstens) einer Referenzprobe
= Einzel-Massenlinienspektrogramme der Substanzbestandteile

Zeile 2
Wahl der Fragmentationen, die im Rahmen der Mustererkennung verwendet werden sollen
= reduzierte Anzahl der weiter zu benutzenden Fragmentationen

Zeile 3
Aufnahme des reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramms von wenigstens einer unauflösbaren Referenzprobe
= n-dimensionaler Vektor des Musters der (jeweiligen) Referenzprobe

Zeile 4
Bildung des reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramms einer Referenzstichprobe
= Muster der zum Vergleich dienenden Referenzstichprobe

Zeile 5
Aufnahme des reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramms der unauflösbaren, jeweiligen zu untersuchenden Probe (einer Serien)
= Bildung des relevanten Musters der jeweiligen (Serien-)Probe

Zeile 6
Vergleich des relevanten Musters der (jeweiligen) und (Serien-)Probe (Zeile 5) mit dem Muster der Referenzstichprobe (Zeile 4)

DE 197 13 194 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Erkennen interessierender Eigenschaften eines Stoffes auf der Basis der flüchtigen und/oder verdampfbaren Anteile dieses Stoffes. Die Erfindung dient insbesondere dazu, Vergleiche von als an sich gleich/gleichartig angesehenen Stoffen/Substanzen vornehmen zu können, um zu erkennen, ob tatsächlich aber doch vorliegende Unterschiede dieser verglichenen Substanzen bezüglich der betreffenden Eigenschaften bestehen. Ein spezielles Anwendungsgebiet ist z. B. der Nahrungsmittelsektor um die Qualitätseinstufung von Chargen derselben vornehmen zu können.

Es ist bekannt, daß in der organisch-chemischen Analytik die Massenspektrometrie das wichtigste Detektionsverfahren zur Identifizierung unbekannter Einzelsubstanzen ist.

Insbesondere die Kombination massenspektrometrischer Detektion mit der statischen Headspace-Gaschromatographie ist eine eingeführte Routine-Analytikmethode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der flüchtigen Inhaltsstoffe einer unbekannten Probe. Diese Analytikmethode basiert darauf, daß sich in einem abgeschlossenen Gefäß die leicht- und mittelflüchtigen Inhaltsstoffe einer Probe zwischen der Probenmatrix und der Gasphase über dieser Matrix verteilen. Die Probenmatrix selbst kann dabei flüssig oder fest sein. Im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts enthält die Gasphase ein qualitativ und quantitativ repräsentatives Äquivalent aller flüchtigen Inhaltsstoffe. Daher wird zur Identifizierung der flüchtigen Inhaltsstoffe einer unbekannten Probe der Gasphase ein definiertes Gasvolumen, der sogenannte Aliquot, entnommen und der gaschromatographischen Trennung mit anschließender massenspektrometrischer Detektion zugeführt.

Es ist bekannt, die statische Headspace-Gaschromatographie in Kombination mit der Massenspektrometrie in unterschiedlichen Bereichen der organisch-chemischen Analytik anzuwenden.

Aus Belitz und Grosch, "Lehrbuch der Lebensmittelchemie", (1992), S. 312, ist bekannt, daß diese unter der Abkürzung HSGC/MS bekannte Analytikmethode insbesondere im Bereich der Lebensmittelindustrie eingeführt ist, da für die Qualität eines Lebensmittels sowohl die Art als auch die Anzahl der darin enthaltenen flüchtigen Inhaltsstoffe von entscheidender Bedeutung sind. Insbesondere die Anwesenheit von bestimmten geruchsaktiven flüchtigen Inhaltsstoffen, die das Aroma eines Lebensmittels prägen, und deren Konzentration im Lebensmittel dienen dabei als Grundlage der Qualitätsbeurteilung.

Ebenso erfolgt in zahlreichen Bereichen der Umweltanalytik, insbesondere in der Abfallwirtschaft, im Umweltmonitoring, bei Ausgasungsuntersuchungen von Verpackungsmaterial und in der Emissionsanalytik die routinemäßige Aufschlüsselung der flüchtigen Inhaltsstoffe einer zu untersuchenden Probe mit Hilfe des HSGC/MS-Verfahrens. Auch hier kommt den geruchsaktiven flüchtigen Inhaltsstoffen besondere Bedeutung zu, da diese zur Bewertung der Lästigkeit von Emissionen herangezogen werden. Ähnliche Bedeutsamkeit besitzt die HSGC/MS-Analytik für die Bestimmung von MAK-Werten.

Aus Newman, "Electronic Noses", Analytical Chemistry 63 (10), S. 585A-588A, ist bekannt, daß in jüngster Zeit insbesondere im Bereich der Lebensmittelqualitätskontrolle sogenannte "elektronische Nasen" zur objektiven und schnellen Messung bzw. Charakterisierung von Gerüchen eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um Sensorarrays aus mehreren unselektiven Einzelsensoren, die gemeinsam in einer Meßkammer untergebracht sind. Ebenso wie in der HSGC/MS-Analytik handelt es sich bei der zur Messung ge-

langenden "Probe" um einen Aliquot der Gasphase, die sich über der eigentlichen flüssigen oder festen Probenmatrix befindet. Die bei Anwesenheit flüchtiger Substanzen in der Gasphase von den einzelnen Sensorelementen gelieferten Einzelsignale werden mittels Methoden der Mustererkennung, bekannt aus Gardner und Bartlett, Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose (1992), S. 161 ausgewertet. Dabei werden vorzugsweise die Clusteranalyse im mehrdimensionalen Raum oder Neuronale Netzwerke verwendet.

Insbesondere bei der Untersuchung geruchsbehafteter Proben mit Hilfe von Sensorarrays erfolgt keine Identifizierung der in der Probe enthaltenen flüchtigen Inhaltsstoffe. Daher werden damit weder die für den Geruch der Probe maßgeblichen Inhaltsstoffe noch die geruchlosen Inhaltsstoffe bekannt. Unterscheiden sich zwei geruchsbehaftete Proben lediglich dadurch, daß nicht geruchsaktive Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen, werden beide Proben von der "elektronischen Nase" als unterschiedlich klassifiziert, obwohl sie in der humansensoischen Bewertung die gleiche Beurteilung erfahren. Eine solche Fehlklassifikation schränkt die universelle Einsetzbarkeit "elektronischer Nasen" erheblich ein.

In der Praxis, und zwar insbesondere im Nahrungsmittelsektor, ist häufig die Aufgabe gestellt, das Erkennen von Stoffen, z. B. von Chargen, Warenlieferungen und dgl. auszuführen, um z. B. eine Qualitätseinstufung derselben vornehmen zu können bzw. wertende Vergleiche von gleich/gleichartig angesehenen Stoffen untereinander zu ermöglichen, für die diese vermeintliche Gleichheit tatsächlich nicht zutrifft. Nicht als Beschränkung sondern lediglich zur Verdeutlichung sei ein einfaches Beispiel genannt. Verschiedene Chargen angelieferter beispielsweise Petersilie sollen eigentlich einheitliche Qualität besitzen. Zum Beispiel optisch sind diese Chargen nicht voneinander unterscheidbar, weisen aber dennoch geruchsmäßig Unterschiede auf. Das mit der Erfindung auszuführende Erkennen soll ermöglichen, objektive Unterscheidung der einzelnen Chargen, z. B. zwecks Einstufung in Warenklassen, zu ermöglichen. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das ein solches Erkennen bzw. Unterscheiden mit möglichst geringem Aufwand und insbesondere wenig zeitintensiv ausführbar macht.

Diese Aufgabe wird mit der Lehre des Patentanspruchs 1 und in Weiterbildung gemäß den Unteransprüchen gelöst.

Die Erfindung beruht auf an sich bekannter Aufnahme und Auswertung von Massenspektren komplexer Substanzgemische, jedoch unter erfindungsgemäßem Einbeziehen solcher Maßnahmen, die die prinzipiell bekannte Massenspektrometrie in der Weise vereinfacht anwenden lassen, indem eine jeweilige Referenz-(stich-)probe als Muster zugrundegelegt wird und die eigentlichen Serienuntersuchungen als lediglich Vergleiche mit vereinfachtem Aufwand durchgeführt werden. Insbesondere wird beim erfindungsgemäßen Verfahren darauf verzichtet, bei der Untersuchung und Bewertung der einzelnen (Serien-)Proben der Untersuchungsreihe jeweils gaschromatographische Trennung der Inhaltsstoffe dieser Proben vorzunehmen, und zwar ohne Einbuße an Qualität und Allgemeingültigkeit der erreichten (Güte) Bewertung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß bei der (Waren-)Klassifizierung nicht jede einzelne Probe zeitaufwendig bis ins Einzelne gehend zu untersuchen ist. Vielmehr wird, wie dies auch aus der noch nachfolgenden Detailbeschreibung näher hervorgeht, lediglich mit einer Referenz-(stich-)probe zu dieser Ware eine einmalige Konditionierungsmaßnahme ausgeführt, und zwar vorzugsweise mit einer zur Durchführung auch der nachfolgenden Serienun-

so
nicht

tersuchungen zu benutzenden Anordnung, wie sie z. B. zur Fig. 2 beschrieben ist.

Bezüglich einer bei der Erfindung angewendeten Musteranalyse bzw. -auswertung sei folgendes angemerkt:

Ein hier relevantes Muster (einer Probe) umfaßt eine Anzahl n Musterwerte, die zusammengekommen als ein n -dimensionaler Vektor im n -dimensionalen Raum anzusehen sind und das Muster bilden. Übereinstimmen zweier Muster bedeutet, daß der Vektor des einen Musters und der Vektor des anderen Musters nach Betrag und Ausrichtung übereinstimmend sind. Für die Praxis der Musteranalyse ist es jedoch erforderlich, daß je nach Aufgabenstellung/Anforderung für ein derartiges Übereinstimmen ein Toleranzraum zu berücksichtigen/vorzugeben ist. Das bedeutet, daß Übereinstimmung zweier oder mehrerer Muster bereits dann besteht, wenn die Spitze des Vektors des jeweiligen Musters innerhalb dieses n -dimensionalen Toleranzraumes liegt (übereinstimmender Ursprungspunkt der Vektoren vorausgesetzt).

Ein einzelnes Muster mit n -Musterwerten erhält man, wenn man von einer (ersten) Referenzprobe die Anzahl n vorgegebener Eigenschaftswerte derselben ermittelt. Untersucht man eine scheinbar gleiche zweite Referenzprobe, die wie in der Praxis üblich nur nahezu identisch mit der ersten Referenzprobe ist, erhält man ein zweites nur nahezu gleiches Muster. Mehrere solche Referenzproben zusammengekommen führen zu bzw. bilden hier (gemäß einer ersten Variante zur Ausführung der Erfindung) eine Referenzstichprobe, für die sich sinngemäß ein Stichprobenmuster objektiv gemittelter/toleranzberücksichtigender Werte ergibt, das als ein Vektor mit Toleranzbereich seines Betrages und seiner Ausrichtung (= Toleranzraum) anzusehen ist. Dies ist gleichbedeutend mit dem Begriff (Referenz-)Stichprobenmuster für diese Variante. Eine zweite Variante ist, einen solchen Toleranzraum für die Referenzstichproben z. B. aus Erfahrung(-swerten), aus Anforderungen der Aufgabe abgeleitet und dergl. zu bestimmen bzw. vorzugeben. Hier bedarf es dann nur einer Referenzprobe für den Mustervektor als solchem, dem für die Eigenschaft, als Referenzstichprobenmuster zu dienen, die vorgegebene Toleranz somit (subjektiv) zugeordnet ist.

Hier lediglich kurz zusammengefaßt sei gesagt, daß gemäß der Erfindung mit (wenigstens) einer ausgewählten Referenzprobe und einer Referenzstichprobe, diese gebildet (gemäß der ersten Variante) aus einer repräsentativen Auswahl von Referenzproben in statistisch ausreichender Anzahl oder (gemäß der zweiten Variante) mit vorgegebenem Toleranzraum, in zwei Stufen eine zur Erfindung gehörige Konditionierungsmaßnahme durchgeführt wird, um für diese Referenzstichprobe mit ihrem Toleranzraum ihres Mustervektors für die dann nachfolgend auszuführenden Serienuntersuchungen der z. B. Warenchargen ein, wie ebenfalls noch näher beschriebenes, an die Aufgabenstellung angepaßtes Muster mit einer nur begrenzten Anzahl von Fragmentationen der flüchtigen Inhaltsstoffe der Referenzstichprobe zu erstellen.

In der ersten Stufe dieser Konditionierungsmaßnahme werden von (wenigstens) einer Referenzprobe die Massenspektren der (interessierenden) einzelnen Substanzbestandteile gaschromatographisch voneinander getrennt ermittelt. Jedes solches Einzel-Massenlinienspektrogramm in der Referenzprobe enthaltener Substanzanteile besteht dabei aus z. B. 50 bis 250 Fragmentationen.

An sich genügt es in dieser ersten Stufe aufwand- und zeitsparend von nur einer einzigen ausgewählten Referenzprobe wie angegeben die Einzel-Massenlinienspektrogramme aufzunehmen. Um völlig auszuschließen, daß eine vielleicht weniger treffende Auswahl dieser nur einen Referenzprobe zu vielleicht weniger günstigem mit der Erfindung zu erreichenden Ergebnis führen könnte, kann es zweckmäßig sein, in dieser ersten Stufe von mehreren (in der noch folgenden zweiten Stufe für die obige erste Variante erforderlichen) ausgewählten Referenzproben die jeweiligen Einzel-Massenlinienspektrogramme derselben aufzunehmen.

Für die Praxis einer die Aufgabenstellung erfüllenden Mustererkennung ist eine solche Anzahl von Fragmentationen bereits der Einzelbestandteile der Probe zu groß, um sie alle zu berücksichtigen. Es ist daher erfindungsgemäß vorgesehen, daß in der zweiten Stufe der Konditionierungsmaßnahme nur noch eine reduzierte Anzahl (nachfolgend beschrieben) ausgewählter, z. B. 20, Fragmentationen, und zwar des Gesamt-Massenspektrums der unaufgetrennten Referenzproben (in denen also alle Einzelanteile der Probe enthalten sind) massenspektrometrisch als Musterwerte weiterhin erfaßt und ausgewertet werden. Diese reduzierte Anzahl von Fragmentationen bzw. Musterwerten dienen dann auch als Basis für die Mustererkennungsanalyse der gemäß der Aufgabe zur vorliegenden Erfindung wenig zeitintensiven Reihenuntersuchung von Chargen bzw. Serienproben, die mit dem Muster bzw. mit der wie (hier zu zwei Varianten) definiertem Referenzstichprobe-Muster jeweils zu vergleichen sind.

Man wählt aus diesen Einzel-Massenlinienspektrogrammen der ersten Stufe solche Fragmentationen aus, welche besonders spezifisch und/oder sehr dominant im jeweiligen Einzel-Massenlinienspektrogramm eines flüchtigen Inhaltsstoffes/Substanzbestandteils auftreten und/oder Hinweischarakteristikum für die besondere Eigenschaft/Qualität der gesamten zu bildenden Referenzstichprobe sind. Entsprechend der zweiten Stufe wird nun ein reduziertes Massenspektrogramm jeder unaufgeteilten Referenzprobe der Referenzstichprobe, welches jeweils lediglich aus den (in der beschriebenen Weise ermittelten) z. B. 20 Fragmentationen besteht, aufgenommen. In dieser zweiten Stufe wird also keine gaschromatographische Zerlegung der Referenzproben vorgenommen. Entsprechend der Eigenschaft/Qualität, die erkannt werden soll, kann noch eine Gewichtung der relevanten Fragmentationen bei der Mustererkennung vorgenommen werden.

Die oben beschriebene Empfehlung, die Einzel-Massenlinienspektrogramme von mehr als nur einer Referenzprobe aufzunehmen, dient nunmehr ersichtlich dazu, eine besonders optimal treffende Auswahl der in reduzierter Anzahl für den weiteren Mustervergleich benutzten Fragmentationen zu erzielen.

Das nachfolgende Vergleichen der an den einzelnen unaufgetrennten Proben der Chargen der Serienuntersuchung jeweils ermittelten reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramme mit dem Muster der Referenzstichprobe wird mittels einer Musteranalyse auf Basis der gewichteten, ausgewählten Fragmentationen ausgeführt, z. B. werden solche 20 gewichtete Fragmentationen ausgewertet.

Aus dieser Zusammenfassung ist zu ersehen, daß die eigentlich zeitraubende Stufe der massenspektrometrischen Untersuchung mit gaschromatographischer Aufteilung in Anteile der Inhaltsstoffe einer Probe nur einmal und (meistenteils) nur für eine Referenzprobe auszuführen ist.

Weitere Vereinfachung für eine Weiterbildung der Erfindung ergibt sich daraus, daß z. B. Kataloge der Muster, bestehend aus den gewichteten reduzierten Massenspektren der Referenzstichproben für verschiedene Stoffe, z. B. verschiedene Gemüse-, Obst- und dergleichen Sorten, angelegt werden, die immer wieder bei Anlieferung neuer Ware für den erfindungsgemäß vorzunehmenden Vergleich herangezogen werden. Dabei braucht dann, ebenso wie oben be-

schrieben, für die Proben der Serienuntersuchungen nur jeweils, und zwar ohne gaschromatographische Aufteilung der Warenproben, das jeweilige reduzierte Gesamt-Massenspektrum dieser Warenprobe aufgenommen und ausgewertet zu werden.

Im folgenden wird die Vorgehensweise gemäß der Erfindung auch anhand eines Ausführungsbeispiels und der verwendeten Apparatur noch näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Schema des Ablaufs eines erfindungsgemäß ausgeführten Verfahrens.

Fig. 2 zeigt einen möglichen schematischen Aufbau einer Anordnung zur Ausführung dieses Verfahrens.

Fig. 1 zeigt als Fließbild das erfindungsgemäße Verfahren. Die ersten vier Zeilen 1, 2, 3 und 4 betreffen die oben beschriebenen Maßnahmen zur Konditionierung der ebenfalls erfindungsgemäßen Anordnung mit Hilfe der (wenigstens) einen Referenzprobe (Zeilen 1 und 2) und der Referenzstichprobe (Zeilen 3 und 4). Diese Maßnahmen sind einmal für alle nachfolgenden Untersuchungen auszuführen. Die fünfte Zeile der Fig. 1 betrifft diese dann erfolgenden massenspektrometrischen Untersuchungen von (zugeordnet) auszuwertenden Serien-Proben, die auftragsgemäß zu untersuchen sind. Die sechste Zeile der Fig. 1 betrifft den Vergleich der jeweils untersuchten Probe des Schrittes der fünften Zeile mit dem Konditionierungsergebnis der vierten Zeile der Fig. 1, nämlich mit dem Muster der Referenzstichprobe.

Die Anordnung nach Fig. 2 umfaßt eine wie schon oben prinzipiell beschriebene und an sich bekannte Headspace-Probenahmevorrichtung 1, einen an sich bekannten Gaschromatographen 2 mit einem ersten 6-Wegeventil 3 und einem zweiten 6-Wegeventil 4, die im Ofenraum des Gaschromatographen angeordnet sind, ein Massenspektrometer 5 und einen Personal Computer 6.

Der Port c und der Port f des ersten 6-Wegeventils 3 sind mittels einer Probenschleife 8 miteinander verbunden. Der Port a ist mit der Headspace-Probenahmevorrichtung 1 verbunden, wobei diese Verbindung z. B. eine fused-silica-Kapillare oder eine Stahlkapillare ist. An den Port i und an den Port l des zweiten 6-Wegeventils 4 ist das jeweilige der beiden Enden einer Gaschromatographiesäule 7 angeschlossen. Das erste 6-Wegeventil 3 und das zweite 6-Wegeventil 4 sind über eine erste Kapillare 11 miteinander verbunden. Dazu ist das eine Ende dieser Verbindung mit dem Port e des ersten 6-Wegeventils 3 und das andere Ende dieser Verbindung mit dem Port g des zweiten 6-Wegeventils 4 verbunden. An dem Port j des zweiten 6-Wegeventils 4 ist eine Zuführung für Inertgas angeschlossen. Die Ports b und k des jeweiligen 6-Wegeventils sind als Gas-Anschlüsse zu Spülzwecken vorgesehen.

Das zweite 6-Wegeventil 4 und das Massenspektrometer 5 sind miteinander verbunden, wobei diese Verbindung eine zweite Kapillare 10, eine Restriktionskapillare, enthält.

Sowohl der Gaschromatograph 2 als auch das Massenspektrometer 5 lassen sich mit Signalen eines Personal Computers 6 ansteuern. Die Auswertung der zu erhaltenden Daten erfolgt z. B. ebenfalls mit diesem Personal Computer.

Für die Probenzuführung ist die Anwendung der schon oben erwähnten statischen Headspace-Technik bevorzugt vorgesehen, wobei die jeweilige zu untersuchende Probe vor Beginn der Analyse sich bereits in einem dicht verschlossenen Probengefäß befindet.

In einem ersten Schritt einer ersten Stufe einer Konditionierungsmaßnahme des Verfahrens der Erfindung wird eine vorgegebene Referenzprobe während einer vom Anwender frei wählbaren Zeitdauer auf einen wahlweise voreingestellten Probedruck gebracht und bei konstanter, ebenfalls wahlweise vorgegebener Temperatur inkubiert. Am Ende

der Equilibrierungsphase ist der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts erreicht. In der Gasphase, die dann über der Probenmatrix vorliegt, ist ein repräsentatives Äquivalent aller ursprünglich in der (Referenz-)Probe enthaltenen leicht- und mittelflüchtigen Verbindungen vorhanden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich sowohl um geruchsrelevante Verbindungen als auch um Verbindungen, die zum Geruch der Probe keinen Beitrag leisten.

Im zweiten Schritt dieser ersten Stufe der Konditionierung wird ein Volumen der zu messenden Gasphase in der Probenschleife 8, die definiertes Volumen hat, entspannt. Diese mit dem ersten 6-Wegeventil 3 verbundene Probenschleife befindet sich dabei im Ofenraum des Gaschromatographen 2. Durch Umschalten des ersten 6-Wegeventils 3 erfolgt anschließend die Weiterleitung der zu messenden Gasphase hin zum zweiten 6-Wegeventil 4.

Die zu messenden Gasphase kann gerätemäßig wahlweise direkt oder über die Gaschromatographie-Säule 7, die z. B. gleich der Schleife 8 ausgeführt ist, in das Massenspektrometer 5 geleitet werden. Die Steuerung des ersten 6-Wegeventils 3 und des zweiten 6-Wegeventils 4 zwecks Dosierung bzw. Weiterleitung der Probe erfolgt vom Gaschromatographen 2 gesteuert.

Die Zuführung der zu messenden (Referenz-)Probe über die Gaschromatographie-Säule 7 in das Massenspektrometer 5 schafft so die Voraussetzungen für die quantitative und qualitative Bestimmung aller geruchsrelevanten Inhaltsstoffe dieser Substanz anhand deren Massenspektren.

Eine direkte Zuführung einer Probe (vorbei an der Gaschromatographiesäule 7) in das Massenspektrometer 5 ergibt die nachfolgend beschriebene Aufnahme eines Gesamtspektrums der jeweiligen somit unaufgetrennten, jetzt gasförmigen Probe. Als zweite Stufe der Konditionierungsmaßnahme erfolgt diese Aufnahme des Gesamtspektrums (auch) für die Referenzprobe.

Die beiden Stufen der Konditionierung der Referenzprobe liefern also zum einen die oben erwähnten Einzelspektren der einzelnen flüchtigen Anteile der Referenzprobe und zum anderen das Gesamtspektrum derselben.

Die Auswertung dieser Spektren der Referenzprobe mit Einschränkung der Fragmentationen ist oben bereits beschrieben. Es ist dies ein hochdimensionales Signalarray, das mit Hilfe bekannter Signalverarbeitungsverfahren (Diskriminanzanalyse, neuronale Netze) (weiter-)verarbeitet werden kann. Mithilfe der voranstehend beschriebenen Konditionierung ist die erfindungsgemäße Anordnung soweit vorbereitet, daß mit ihr die Analysemessungen von Serien-Proben ausgeführt werden können, deren Eigenschaft zu ermitteln ist. Es werden die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Anordnung ermittelten Fragmentationen der zu untersuchenden Probe ausgelesen und als erhaltenes Signalmuster mit dem Referenzmuster verglichen, das mit Hilfe der Konditionierung erhalten worden ist. Es können dann die Unterschiede ausgewertet werden, die zwischen der jeweiligen zu untersuchenden Probe und der Referenzstichprobe festzustellen sind. Mithilfe der erfindungsgemäßen Anordnung läßt sich unter Aufwand nur kurzer Zykluszeiten die jeweilige Vermessung der unbekannten Probe ausführen.

Nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich in wenig zeitaufwendiger Weise für insbesondere eine Vielzahl zu untersuchender Proben der Unterschied der komplexen Zusammensetzung der einzelnen Probe gegenüber der Referenz ermitteln.

Die Leistung eines Sensorarrays ist stark abhängig von der optimalen Sensorkombination. Bei herkömmlichen Sensorarrays mit festgelegter Sensorkombination ist eine Optimierung der Mustererkennung nur stark eingeschränkt möglich. Diese kann in der Regel nur durch den Austausch bzw.

die Änderung des Arrays erzielt werden. Demgegenüber zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß die Anpassung an die zu bewertende Probe keine Änderung der Array-Hardware erforderlich macht. Die optimale Anpassung erfolgt durch Berücksichtigung der in der Kon-

ditionierung ermittelten Informationen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung (wenigstens) einer repräsentativen Referenzprobe im Hinblick auf die zu erkennende Eigenschaft/Qualität. Aus den Einzelspektren dieser Inhaltsstoffe werden die zur Optimaldiskriminierung der Probe notwendigen Fragmentationen ermittelt. Die Art und die Anzahl der Fragmentationen, die für eine optimale Diskriminierung der Probe notwendig sind, sind daher flexibel an das gegebene Klassifikationsproblem angepaßt.

Ein weiterer Vorteil besteht in der Standardisierbarkeit und Übertragbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auf ähnliche Anordnungen, bestehend aus Headspace-Probeeinlaßsystem, Gaschromatograph und Massenspektrometer, wie die beschriebene erfindungsgemäße Anordnung. Unabhängig von der Art der zur Messung verwendeten Anordnung ist die Vergleichbarkeit der Klassifikationsergebnisse bei der Messung mit Hilfe unterschiedlicher Anordnungen gewährleistet, da in allen Fällen gleiche Meßgrößen, nämlich Fragmentationen und deren Intensität als Basis für die Mustererkennungsanalyse herangezogen werden. Eine derartige Übertragbarkeit der Ergebnisse ist bei Chemosensorarrays nur bedingt möglich, da sich die meisten "elektronischen Nasen" in der Art des in der Mustererkennungsanalyse ausgewerteten Meßsignals unterscheiden.

Ein weiterer Vorteil, den die erfindungsgemäße Anordnung gegenüber Chemosensorarrays besitzt, besteht in der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Im Gegensatz zu Chemosensoren, welche abhängig von der Art der jeweiligen Sensoren, mehr oder weniger starken Alterungserscheinungen wie z. B. Nullpunktdrift unterliegen, weist die erfindungsgemäße Anordnung keine derartigen Alterungserscheinungen auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erkennen eines Abweichens von Eigenschaften einer jeweiligen Probe von denen einer Referenz, ausgeführt durch Vergleich massenspektrometrischer komplexer Gas-, Geruchs-, Aroma-Muster von flüchtig zu machenden Substanzanteilen der jeweiligen Probe, **gekennzeichnet dadurch**, daß von wenigstens einer ausgewählten Referenzprobe die jeweiligen Einzel-Massenlinienspektrogramme von flüchtig gemachten und gaschromatographisch voneinander getrennten Substanzanteilen dieser Referenzprobe(n) ermittelt werden (Fig. 1, Zeile 1), daß aus diesen Einzel-Massenlinienspektrogrammen Linien einer reduzierten Anzahl solcher Fragmentationen ausgewählt werden, die aus diesen Einzel-Massenlinienspektrogrammen als für eine solche Referenzprobe als charakteristisch/dominant bewertet ermittelt worden sind (Zeile 2), daß von wenigstens einer für eine Referenz ausgewählten Referenzprobe, diese jeweils unaufgetrennt alle diese Substanzanteile enthaltend, das jeweilige diese reduzierte Anzahl der Fragmentationen umfassende Gesamt-Massenlinienspektrogramm ermittelt wird (Zeile 3) und daß aus diesem Gesamt-Massenlinienspektrogramm dieser ausgewählten Referenzprobe das reduzierte Massenlinienspektrogramm einer Referenzstichprobe und deren Muster mit zugehörigem Toleranzraum gebildet wird (Zeile 4), sowie

daß von weiteren mit dieser Referenzstichprobe und deren Muster bezüglich des Abweichens zu vergleichenden Serien-Proben zeitsparend jeweils nur das reduzierte Gesamt-Massenlinienspektrogramm dieser Fragmentationen der jeweils einzelnen Probe ermittelt und das Muster gebildet wird (Zeile 5) und

das Muster dieser jeweiligen Serienprobe mit dem Muster der Referenzstichprobe verglichen wird (Zeile 6).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzel-Massenlinienspektrogramme (Zeile 1) von nur einer einzigen ausgewählten Referenzprobe ermittelt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß für den dem Referenzstichprobe-Muster zugehörigen Toleranzraum eine repräsentative Auswahl von mehreren Referenzproben in statistisch ausreichender Anzahl ausgewählt wird, von denen die jeweiligen reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramme ermittelt werden (Zeile 4, 1. Variante) und aus diesen zusammengenommen das Referenzstichprobe-Muster mit seinem zugehörigen Toleranzraum gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der dem aus nur einer Referenzprobe gebildeten Referenzstichprobe-Muster zugehörige Toleranzraum vorgebbbar bestimmt wird (Zeile 4, 2. Variante)

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß für wiederholtes Vergleichen von Serienproben ein und derselben Warengattung das Muster einer Referenzstichprobe als Standard hinterlegt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß für unterschiedliche Gattungen von jeweiligen Serienproben ein der Anzahl dieser Gattungen entsprechender Katalog von Mustern jeweils zugeordneter Referenzstichproben angelegt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Probenzuführung mittels statischer Headspace-Probenahme erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Art und Anzahl der zur Mustererkennungsanalyse herangezogenen Masselinien entsprechend einer HSGC/MS-Kalibrierungsmessung ausgewählt werden.

9. Anordnung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß diese Anordnung zwei 6-Wege-Ventile (3, 4) enthält, die im Ofen des Gaschromatographen (2) miteinander gekoppelt sind.

10. Anordnung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß am zweiten 6-Wege-Ventil (4) eine Gaschromatographie-Säule (8) angebracht ist.

11. Anordnung nach Anspruch 9 oder 10, gekennzeichnet dadurch, daß mit Hilfe der zwei 6-Wege-Ventile die Anordnung so ausgebildet ist, daß das Material der jeweiligen Probe wahlweise über die gaschromatographische Trennung oder unaufgetrennt direkt dem Massenspektrometer zuleitbar ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Zeile 1

Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung (wenigstens) einer Referenzprobe
(= Einzel-Massenlinienspektrogramme der Substanzbestandteile)

Zeile 2

Wahl der Fragmentionen, die im Rahmen der Mustererkennung verwendet werden sollen
= reduzierte Anzahl der weiter zu benutzenden Fragmentionen

Zeile 3

Aufnahme des reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramms von wenigstens einer unaufgetrennten Referenzprobe
= n-dimensionaler Vektor des Musters der (jeweiligen) Referenzprobe

Zeile 4

Bildung des reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramms einer Referenzstichprobe
= Muster der zum Vergleich dienenden Referenzstichprobe

Zeile 5

Aufnahme des reduzierten Gesamt-Massenlinienspektrogramms der unaufgetrennten, jeweiligen zu untersuchenden Probe (einer Serien)
= Bildung des relevanten Musters der jeweiligen (Serien-)Probe

Zeile 6

Vergleich des relevanten Musters der (jeweiligen) und (Serien-)Probe (Zeile 5)
mit dem Muster der Referenzstichprobe (Zeile 4)

Figur 1